

SOLID GOLF BALL

'atent number: JP63275356
'ublication date: 1988-11-14
nventor: OZURU HIROSHI; HAMADA AKIHIKO; HIRAOKA HIDEKI; NAKAMURA YOSHINOBU
pplicant: SUMITOMO RUBBER IND
lassification:
international: A63B37/00; A63B37/06; C08L9/00
european:
pplication number: JP19870109147 19870502
'riority number(s): JP19870109147 19870502

Also published as:

US4929678 (A1)



GB2205105 (A)

Abstract not available for JP63275356

Abstract of correspondent: **US4929678**

A rubber composition for a solid golf ball comprising a rubber component containing at least 40% by weight of a polybutadiene rubber which has a Mooney viscosity [ML1+4(100 DEG C.)] of 45 to 90 and a cis-1,4 bond of at least 80%, a co-crosslinking agent and a peroxide.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-275356

⑫ Int. Cl.
A 63 B 37/00
37/06
C 08 L 9/00

識別記号
L A Y

厅内整理番号
L-2107-2C

⑬ 公開 昭和63年(1988)11月14日
⑭ 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ソリッドゴルフボール

⑯ 特願 昭62-109147

⑰ 出願 昭62(1987)5月2日

⑱ 発明者 浜田 明彦 兵庫県加古川市平岡町山ノ上684-33 城の宮17A 402
⑲ 発明者 平岡 秀規 兵庫県神戸市東灘区本山北町1丁目9-12
⑳ 発明者 中村 吉伸 兵庫県西宮市磯の口町1-1-23 住友ゴム工業株式会社
甲武寮
㉑ 発明者 大鶴 宏 兵庫県明石市魚住町西岡501-23
㉒ 出願人 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号
㉓ 代理人 弁理士 齋山 蔦 外2名

明細書

1. 発明の名称

ソリッドゴルフボール

2. 特許請求の範囲

1. 基材ゴム、共架樹脂および過酸化物を含有するゴム組成物から形成された弾性部分を少なくとも一部に有するソリッドゴルフボールにおいて、該基材ゴムがムーニー粘度 [M_L] (10.0°C) 4.5 以上、9.0 以下であって、シス-1,4 結合を少なくとも 80% 以上有するポリブタジエンゴムを少なくとも 40 重量% 以上含有することを特徴とするソリッドゴルフボール。

2. ポリブタジエンゴムが数平均分子量 (M_n) と重均分子量 (M_w) の比 (M_w/M_n) 4.0 ~ 8.0 を有する第1項記載のソリッドゴルフボール。

3. ポリブタジエンゴムのムーニー粘度が 5.0 ~ 7.0 である第1項記載のソリッドゴルフボール。

4. 基材ゴムがポリブタジエンゴムとその他のジエン系ゴムの混合物である第1項記載のソリッ

ドゴルフボール。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なソリッドゴルフボールに関する。

(従来の技術およびその問題点)

ソリッドゴルフボールとは、糸ゴム弾性体を中心巻きつけた、いわゆる、糸巻きボールでないものを総称し、完全一体成形のワンピースゴルフボールとソリッドコアーカバーから成るソリッドゴルフボール(ソリッドコアーが一体成形の場合は、ツーピースゴルフボール、ソリッドコアーが中心コアーと、これを被覆する1または2以上のコアーとからなるマルチピースソリッドゴルフボール)を含む。これらのソリッドゴルフボールは、ゴム組成物を加硫成形して得られる弾性部分をその一部(ソリッドコアー)または全部(ワンピースゴルフボール)に有している。弾性部分を形成するためのゴム組成物中には、ポリブタジエンゴムなどの基材ゴムに不飽和カルボン酸の金属塩等の不飽和結合を有するモノマーが共架樹脂とし

て配合されている。この共架樹剤は、過酸化物系の重合開始剤の作用によってポリブタジエン主鎖にグラフトまたは架橋し、ポリブタジエンとモノマーによる三次元架橋重合体を形成し、ブルフボールに適度の硬さと、良好な反発および耐久性を付与するものと考えられる。このようにして得られたソリッドブルフボールは、それ自体かなり優れた性能を有するが、より優れた反発係数および耐久性をもつものが要請されている。従来、共架樹剤、過酸化物量、加硫温度等で反発係数および耐久性の改良が種々試みられてきたが、充分満足すべきものは得られていない。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、ソリッドブルフボールの反発、耐久性の改良を同時に達成すべく、材料面からの検討を行った。特に、基材ブルフボールとして使用されるポリブタジエンゴムに着目し、種々のポリブタジエンゴムでソリッドブルフボールを作成し、反発係数と繰り返し打撃による耐久性との測定を実施し、脱離検討を重ねた結果、現在、一般的に

使用されているムーニー粘度が3.5~4.5のハイシスポリブタジエンゴムに比べ、より高分子量でムーニー粘度が4.5以上、好みしくは5.0~7.0の範囲にあるハイシスポリブタジエンゴムが同一の硬度においてブルフボールの反発並びに耐久性を著しく改良しうることを見出した。ハイシスポリブタジエンゴムのムーニー粘度が高くなると、配合時の混練性、配合組成物の予備成型性などの加工性が悪くなり、ブルフボールの品質安定性が損なわれる傾向にあるが、本発明者らは、ポリブタジエンゴムの数平均分子量 M_n と重巣平均分子量 M_w の比で表わされる分子量分布の指数 M_w/M_n が4.0~8.0の範囲にあると、ムーニー粘度の高いゴムを用いても加工性がほとんど低下せず、性能改良も同時に達成しうることを見出した。従って、本発明者らは、上述した特性のポリブタジエンゴムをソリッドブルフボールの基材ゴムとすることにより、反発、耐久性に優れたブルフボールを容易に製造しうることを知見し、本発明を完成するに至った。

本発明におけるソリッドブルフボールは、基材ゴムにシス-1,4結合を少なくとも80%以上、好みしくは95%以上含有し、そのムーニー粘度 $[M.L. \sim (100^{\circ}C)]$ が4.5以上、7.0以下好みしくは5.0~7.0の範囲にあるポリブタジエンゴムを主成分として用いることが必要である。ポリブタジエンゴムのムーニー粘度は4.5以上でポリブタジエンゴムの性能が最も効果的に發揮され、4.5未満では効果が弱く、7.0を越えると配合剤等の混練分散性が悪くなり充分な改良効果が得られない場合がある。ポリブタジエンゴムは加工性の点から分子量分布がある程度広く、数平均分子量 (M_n) と重巣平均分子量 (M_w) の比で表わされる分子量分布の指数 M_w/M_n が4.0~8.0の範囲であることが好ましい。4.0より小さいと加工性が悪く、8.0より大きいと加工性はよいが性能面で劣る。基材ゴムには上記特定のポリブタジエンゴム以外に通常のポリブタジエンゴム、他のジエン系ブルフボール、例えばステレンブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、天然ゴム等を配合

することもできるが、これらの量は、基材ゴム中の6.0重量%以下であることが好ましい。

本発明において、共架樹剤としては不飽和カルボン酸および/またはその金属塩が通常使用される。不飽和カルボン酸、その金属塩としては、アクリル酸、メタクリル酸、これらの2価金属塩(例えば、亜鉛塩)等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。共架樹剤配合量は基材ブルフボール100重量部に対して1.5~6.0重量部とすることが好ましい。

過酸化物としてはジクミルバーオキサイドや1-ブチルバーオキシベンゾエート、ジ-1-ブチルバーオキサイドのような有機過酸化物が例示されるが、特に好ましいものはジクミルバーオキサイドである。過酸化物の配合量は基材ゴム100重量部に対して通常0.5~3.0重量部、好みしくは1.0~2.5重量部である。

ブルフボールはJIS S-7006-1956の規格値、即ち、直徑42.67mm以上(ラージサイズ)、41.16mm以上(スマールサイズ)で4

特開昭63-275356 (3)

5.9%以下が定められており、ポールの比重は必然的に定められる。従って、これらの値を満足するためには、通常充填剤がゴム製成物中に添加される。充填剤の例としては、硫酸バリウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、含水硅酸等が例示される。また、必要に応じ老化防止剤等の添加剤を添加し、ゴルフボールの性能を改善してもよい。

本発明のゴム組成物は上記成分をロールやニードルを用いて混練して得られる。混練の時間や混

ソリッドゴルフボールは上記ゴム組成物を所定の型内で加硫成形することにより得られたゴム質部分をその一部ないし全部とするものである。必要により架橋されたゴム質部分に樹脂等のカバーを被せてよい。加硫は通常140～170℃の温度で2.0～4.0分行なわれる。

(発明の効果)

本発明で得られるソリッドゴルフボールは、基材ゴムとして、通常のムーニー粘度のブタジエンゴムを使用した場合に比べ、著しく優れた反応性

能および疲労耐久性を示す。また、ムーニー粘度の上昇に伴う加工性の悪さはポリブタジエンゴムの数平均分子量および重量平均分子量の比を調整することにより、改善される。

(实施例)

本発明を実施例により更に詳細に説明する。但し、本発明はこれら実施例には限定されない。

実施例1～4 および比較例1～3

本実施例に用いたポリブタジエンゴムの商品名、販売会社および特性を表-1に示す。

| 品名 | A | B | C | D | E | F | G |
|-------------------|---|---|---|--|--|--|--|
| | ブテン120 | *1 | K-1 | K-2 | BR-11 | ウベガルブ BR-100 | エニケム H-シズ |
| 製造メーカー ムニ-セイ | 日本 ミヤカル ムニ-セイ 〔U-100℃〕 | 日本 合成ゴム 55 | 60 | 55 | 62 | 43 | 40 |
| ミクロ構造 シス1.0(%) | 96 | 96 | 95.5 | 96 | 96 | 96 | 96 |
| トランス1.0(%) | 2.5 | 2 | 3 | 2.5 | 2 | 2 | 2 |
| ビニル(%) | 1.5 | 1 | 1.5 | 1.5 | 2 | 2 | 2 |
| 平均分子量 分布 | $M_w/12.5 \times 10^4$ $M_w/75 \times 10^4$ $M_w/6.0 \times 10^4$ | 15×10^4 75×10^4 5.0×10^4 | 13×10^4 71×10^4 5.7×10^4 | 18×10^4 68.5×10^4 47×10^4 | 9.3×10^4 47×10^4 3.8×10^4 | 9.7×10^4 44×10^4 4.8×10^4 | 9.0×10^4 76×10^4 4.5×10^4 |

表-1の各種ポリブタジエンゴム、アクリル酸
アシ、酸化亜鉛およびジクミルバーオキサイドか
らなる組成物を表-2に示す処方によりロールを
用いて混練し、145°Cで40分間加圧成形して
直径約38.5mmのソリッドコアーを得た。次に、
このソリッドコアーにアイオノマー樹脂(ハイミ
ラン1707)100重量部および酸化チタン2
重量部の組成のカバーを被覆してラージサイズブ
ルフボールを得た。これらのブルフボールについ
てコンプレッション、反応係数、疲労耐久性を測
定した。結果を表-2に示す。

特開昭63-275356 (4)

| | 実施例 | | | | | | 比較例 | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | | |
| アタジエンゴム | A 100 | | | | | | | | |
| シリカドコム | B 100 | | | | | | | | |
| アクリル酸亜鉛 | C 100 | | | | | | | | |
| 酸化亜鉛 | D 100 | | | | | | | | |
| ジクミル | E 100 | | | | | | | | |
| バーオキサイド | P | | | | | | | | |
| 老化防止剤 | G | | | | | | | | |
| 老化防止剤(1) | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 100 | |
| 老化防止剤(2) | 21 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 100 | |
| ジクミル | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 100 | |
| バーオキサイド | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 100 | |
| ロール混練性 | (1) 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 良 | 100 | |
| ボールコンプレッション(3) | 103 | 104 | 103 | 105 | 103 | 102 | 102 | 100 | |
| ボール反応係数(4) | 0.192 | 0.195 | 0.192 | 0.194 | 0.192 | 0.188 | 0.188 | 0.186 | |
| 特性耐久性指数(5) | 120 | 130 | 120 | 125 | 100 | 100 | 100 | 97 | |

表-2

実施例5～8および比較例4～6

表-3に示す处方により、組成物をニーグーおよびロールで混練し、170℃、25分間加圧成形し、一体成形のラージサイズゴルフボールを得た。これらのゴルフボールにつき、表-2のツーピースシリッドゴルフボールの場合と同様の方法で、コンプレッション反応係数、疲労耐久性を測定した。結果を表-3に示す。

(1) 古富製薬製：ヨシノックス425。

(2) ロール混練性：ロール巻付状態、配合剤の分散性、シート生地の表面肌を総合的に評価。

良：巻付き、分散、シート生地の肌がいずれも問題ない水準にある。

可：巻付きが悪く、シート生地肌もかなり荒れているが、分散は問題のない水準にある。

不良：ロール巻付き、シート生地肌が悪く、配合剤の分散も悪い。

(3) PGA：PGA表示によるコンプレッション。

(4) 反応係数：ボールに198.4gの金属円筒物を4.5m/sの速度で衝突させたときのボールの速度より算出(測定温度23℃)。

(5) 耐久性指数：ボールを4.5m/sの速度で衝撃板に繰り返し衝突させ、ボールが破壊するまでの衝突回数を、比較例1を100とした指数。

| | 実施例 | | | | | | 比較例 | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|--|
| | 5 | 6 | 7 | 8 | 4 | 5 | 6 | | |
| アタジエンゴム | A 100 | | | | | | | | |
| シリカドコム | B 100 | | | | | | | | |
| アクリル酸 | C 100 | | | | | | | | |
| メタクリル酸 | D 100 | | | | | | | | |
| 老化防止剤 | E 100 | | | | | | | | |
| ジクミル | F 100 | | | | | | | | |
| バーオキサイド | G 100 | | | | | | | | |
| ロール混練性 | (1) 良 | 良 | 良 | 可 | 良 | 可 | 良 | 100 | |
| ボールコンプレッション | 92 | 92 | 90 | 93 | 90 | 90 | 90 | 95 | |
| 特性反応係数 | 0.715 | 0.720 | 0.715 | 0.718 | 0.705 | 0.706 | 0.698 | 95 | |
| 耐久性(指数) | 118 | 125 | 118 | 123 | 100 | 100 | 100 | 95 | |

表-3

手続補正書

特許庁長官 聲 昭和63年1月25日
1. 事件の表示
昭和62年特許願第 109147号

2. 発明の名称

ソリッドゴルフボール

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 兵庫県神戸市中央区西井町1丁目1番1号

名称 住友ゴム工業株式会社

代表者 住友 誠 勇

4. 代理人

住所 〒540 大阪府大阪市東区城見2丁目1番61号
フイン21 MIDタワー内 電話(06) 949-1261
氏名 井理士(6214) 青山 保(はか)名

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄



7. 補正の内容

(1) 明細書第8頁下から第9行、「実施例1～4」とあるを「実施例1～5」に訂正する。

(2) 明細書第9頁の表-1を別紙Iの通り訂正する。

(3) 明細書第11頁の表-2を別紙IIの通り訂正する。

(4) 明細書第13頁第1行、「実施例5～8」とあるを「実施例6～10」に訂正する。

(5) 明細書第14頁の表-3を別紙IIIの通り訂正する。

以上

| 表-1 | | A | B | C | D | E | F | G | H |
|---------|--------------------------------|----------------------|--------------------|--------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|
| 品名 | ブデン1897 | *1 | ア+CBH21'1CBH21 | BR-11 | ウベガ-4 | ス-9 | ア-レ-ン | ウ-ン | ウ-ン |
| 製造ノーマーク | 日本 | バイエル | 日本 | BR-100 | BR-100 | BR-100 | BR-100 | BR-100 | BR-100 |
| ノーマーク | 合成ゴム | バイエル | 合成ゴム | 宇都興業 | 宇都興業 | 宇都興業 | 宇都興業 | 宇都興業 | 宇都興業 |
| ノーマーク | 55 | 50 | 55 | 43 | 40 | 42 | 42 | 42 | 42 |
| ミクロ構造 | シス1.4(%) | 96 | 96 | 95.5 | 96 | 96 | 96 | 96 | 96 |
| ミクロ構造 | 1.5 | 2 | 3 | 2.5 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2.5 |
| ビニル(%) | 1.5 | 2 | 1.5 | 1.5 | 2 | 1 | 1 | 1 | 1.5 |
| 平均分子量 | M _n | 17.5×10 ⁴ | 15×10 ⁴ | 13×10 ⁴ | 10×10 ⁴ | 9.8×10 ⁴ | 9.7×10 ⁴ | 9.6×10 ⁴ | 21.8×10 ⁴ |
| 平均分子量 | M _w | 75×10 ⁴ | 75×10 ⁴ | 71×10 ⁴ | 68.5×10 ⁴ | 47×10 ⁴ | 46×10 ⁴ | 76×10 ⁴ | 85.1×10 ⁴ |
| 分布 | M _w /M _n | 6.0 | 5.6 | 5.6 | 5.6 | 3.8 | 4.8 | 4.5 | 8.5 |

*1 2次品、固形方法はBRI-11と目記があるがなり既往度、高ムーニー粘度の

ブチルエンジン油

*2 測定方法はJIS K 4380に準拠。

*3 赤外吸収スペクトル、モレロ法による。

*4 G.P.C. (ゲルバーミエーションクロマトグラム)による。THF溶媒40℃。

*5 分子量はギリスデレン換算。

| 表-2 実施例 | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | A | B | C | D | E | F | G | H |
| ア | 100 | | | | | | | | |
| タ | | 100 | | | | | | | |
| ソ | | | 100 | | | | | | |
| シ | | | | 100 | | | | | |
| エン | | | | | 100 | | | | |
| ド | | | | | | 100 | | | |
| コ | | | | | | | 100 | | |
| ア | | | | | | | | 100 | |
| クリ | | | | | | | | | 100 |
| アクリル酸重鉱 | 21 | 21 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 | 31 |
| 酸化亜鉛 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 |
| シリカ | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| ベーオキサイド | | | | | | | | | |
| モルタル止剤(1) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| モルタル止剤(2) | | | | | | | | | |
| コンブレッシュ(3) | 103 | 104 | 103 | 105 | 105 | 103 | 102 | 102 | 102 |
| モルタル止剤(4) | 0.792 | 0.795 | 0.791 | 0.794 | 0.795 | 0.782 | 0.781 | 0.780 | 0.780 |
| 持続性(持続率) | 100 | 120 | 120 | 125 | 125 | 100 | 100 | 100 | 100 |

表-3

| | | 燃 燃 料 | | | | | | 比 棟 所 | | |
|---|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 4 | 5 | 6 | |
| ア | A | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| タ | B | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| シ | C | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| エ | D | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| ン | E | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| ゴ | F | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| ム | G | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| ア | H | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | |
| メ | I | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | |
| タ | J | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | |
| ク | K | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | |
| ミ | L | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | |
| ル | M | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | |
| コ | N | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | 92 | |
| ン | O | 0.715 | 0.720 | 0.715 | 0.718 | 0.720 | 0.705 | 0.706 | 0.698 | |
| ブ | P | 118 | 125 | 118 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | |
| レ | Q | 118 | 125 | 118 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | |
| シ | R | 118 | 125 | 118 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | |
| タ | S | 118 | 125 | 118 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | |
| ク | T | 118 | 125 | 118 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | |
| ル | U | 118 | 125 | 118 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | |
| ル | V | 118 | 125 | 118 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | |
| ル | W | 118 | 125 | 118 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | |
| ル | X | 118 | 125 | 118 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | |
| ル | Y | 118 | 125 | 118 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | |
| ル | Z | 118 | 125 | 118 | 123 | 123 | 123 | 123 | 123 | |